

論文 若材齢時の炭酸化によるセメント系硬化体の組成と空隙構造の変化が酸素拡散係数に及ぼす影響

石井 祐輔^{*1}・半井 健一郎^{*2}・李 春鶴^{*3}

要旨: 若材齢時の乾燥は硬化後の性能を低下させるが、乾燥環境下で同時に進行する炭酸化の影響を分析することにより、乾燥の影響機構の詳細理解が可能となる。これまでに著者らは、若材齢時乾燥中の炭酸化がセメント系硬化体の酸素拡散係数に及ぼす影響を検討し、W/C=30, 45%では拡散係数が低下、W/C=60%や高炉スラグ微粉末置換では拡散係数が増加することを確認した。本研究では、酸素拡散係数の変化をもたらす炭酸化と、それに伴う空隙構造変化の機構の分析を行い、炭酸化による拡散係数の増加は、空隙の連続性の増加が原因と考えられ、連続性の増加にはC-S-Hの炭酸化が深く関与している可能性があることを示した。

キーワード: 炭酸化, W/C, 高炉スラグ微粉末, 酸素拡散係数, 連続空隙, 組成変化

1. はじめに

若材齢時の乾燥による養生不足の影響は、セメント硬化体の水和反応に伴う細孔構造の緻密化を阻害し、コンクリートの表層品質を大きく低下させる。また若材齢時に乾燥を受け、細孔構造が粗に形成される事で、同時にコンクリート内部の水分逸散も顕著となる。すると、二酸化炭素が容易に内部へ侵入することとなり、十分に養生を行ったものと比較して、炭酸化が早期に進行する事が考えられる。すなわち、若材齢時の乾燥の影響を詳細に議論するためには、同時に進行する炭酸化の影響を分離抽出する必要がある。

著者らは、若材齢時の炭酸化がセメント系硬化体の物質移動抵抗性に及ぼす影響を検討してきた。材齢1日で脱型した後の乾燥暴露環境中の二酸化炭素の有無が、硬化体の酸素拡散係数に及ぼす影響を検討した結果、炭酸化による酸素拡散係数の変化はW/Cや高炉スラグ微粉末混合の有無によって異なることが確認された^{1),2),3)}。

炭酸化の物質移動抵抗性への異なる影響を理解するためには、空隙構造の変化を含めたメカニズムを解明する必要がある。セメント水和物の炭酸化では、主に水酸化カルシウムおよびC-S-Hの反応^{4),5)}が対象となるが、養生や配合の影響の分析には、特にC-S-Hの炭酸化が重要と考えられる。例えば、養生が十分ではない高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートでは、OPCのみの場合と比べて炭酸化が速く進行する⁶⁾が、水酸化カルシウムが少ないことに加え、Ca/Siの低いC-S-Hが炭酸化しやすく⁷⁾、反応時に多量の水を放出するため、空隙構造を粗大化する⁸⁾ことが指摘されている。また、C-S-Hの炭酸化により炭酸カルシウムの多形を形成すること⁷⁾も空隙構造に影響を与えると考えられる。ただし、空隙構造の

変化と物質移動抵抗性の関係の定量的な議論や乾燥と炭酸化の影響を整理した検討は必ずしも十分ではない。

そこで本論文では、これまでの研究^{1),2),3)}を進展させ、若材齢時の炭酸化がセメント系硬化体の酸素拡散係数に与える影響を、セメント硬化体の組成および空隙構造の変化に着目して分析することとした。空隙構造については、一般的な手法に加え、連続空隙が測定可能な水銀漸次繰返し圧入法⁹⁾を用いることとした。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

(1) 供試体の作製^{1),2)}

表-1に、本実験におけるセメントペースト系供試体の配合を示す。OPCペーストのNシリーズ供試体はW/C=30, 45, 60%の3種類(以下N30, N45, N60)とした。また、W/B=45%で、高炉スラグ微粉末(4820cm²/g)をセメント質量の50%置換したBSシリーズ供試体(以下BS45)も作製した。N30の供試体では高性能AE減水剤を、N60では分離低減剤をそれぞれ添加した。練混ぜ後に、φ100×5mmの円盤状型枠に供試体を打ち込んだ。

(2) 養生条件³⁾

図-1に養生条件と測定材齢を示す。供試体の打込み

表-1 配合表

| シリーズ | W/B (%) | 単位量(kg/m ³) | | | | |
|------|---------|-------------------------|------|-----|-----------|--------|
| | | W | B | | 高性能 AE減水剤 | 分離 低減剤 |
| | | | C | BS | | |
| N30 | 30 | 487 | 1622 | — | 8.1 | — |
| N45 | 45 | 587 | 1305 | — | — | — |
| BS45 | | 577 | 641 | 641 | — | — |
| N60 | 60 | 655 | 1091 | — | — | 6.0 |

*1 群馬大学大学院 工学研究科社会環境デザイン工学専攻 (正会員)

*2 群馬大学大学院 工学研究科准教授 博士(工学) (正会員)

*3 群馬大学大学院 工学研究科助教 博士(工学) (正会員)

後、24 時間の封緘養生を行い脱型した。脱型後は、温度 $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $60\pm 3\%$ に制御した密閉恒温恒湿装置内での気中暴露とした。暴露環境は、あらかじめソーダライムを用いて装置内の CO_2 を極力除去した環境(以下 DN)、装置を毎日換気して室内濃度の CO_2 を供給した環境(以下 DC) の 2 種類に分けた。なお、養生を十分に行った条件として、 $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ での水中養生(以下 W)も行った。

W では、前処理として、測定材齢の 7 日前より DN 環境に移動させ、供試体の質量がほぼ一定になるまで乾燥を行った。図-2 に、DN、DC における二酸化炭素の濃度変化を示す。供試体の設置時および取出し時に、一時的に 200ppm 程度に増加したが、ソーダライムの反応によって 5 分以内でほぼ 0ppm まで低下させることができ、二酸化炭素はほぼ供給されていないものと考えられる。換気後の DC における二酸化炭素濃度についてはおよそ 440ppm であったが、供試体の炭酸化により急激に濃度が低下し始め、時間の経過とともに低下量は小さくなり、30 分程度で 20ppm 以下まで低下していた。

2.2 測定項目

(1) 中性化深さの測定^{1),3)}

測定材齢(図-1)にて、1.0%フェノールフタレインエタノール溶液を供試体割裂面に吹きつけ、中性化深さを測定した。今回、既報^{1),3)}に加え、高炉スラグ微粉末置換の BS シリーズのデータも追加した。

(2) 酸素拡散試験^{1),2),3)}

所定の材齢にて、酸素拡散試験を行い、酸素拡散係数を算出した。実験手順の詳細は、既報^{1),2),3)}による。

(3) 水銀圧入試験

所定の材齢にて供試体を 5mm 角程度に粗粉碎し、アセトン中で水和を停止させた。粉碎では、断面がほぼ垂直となったもののうち、養生の影響が表面から 1 次的に進行していると考えられる円の中央付近のみを採取し、粉碎試料が奥行き方向の影響を平均的に評価できるようにした。測定前に、 40°C で 48 時間の真空乾燥を行った。

測定は、最高圧力まで 1 度で加圧する一般的な方法と、吉田・岸の提案する水銀漸次繰返し圧入法⁹⁾を用いた。前者では、総空隙が測定される。一方の后者については、10 段階の圧入過程を設定し、それぞれ 0MPa から最高圧力まで圧入し、排出後、次段階の圧入過程に進む方法であり、連続空隙と不連続空隙の分離抽出が可能である。また吉田・岸らは、連続空隙の指標として、水銀漸次繰返し圧入法で得られた連続空隙の累積空隙量曲線を用い、圧入曲線の分岐(インクボトル内への圧入)が生じている範囲の包絡線を積分した面積に、分岐の最終端(最小径)の空隙量を上限とした、40nm までの長方形の面積を加算した合計面積を提案している¹⁰⁾。

| | | 材齢(日) | | | | | |
|------|----|-----------------------------|---|----|----|----|----|
| | | 0 | 1 | 28 | 35 | 91 | 98 |
| 封緘養生 | DN | 気中暴露 (CO ₂ 除去) | | | | | |
| | DC | 気中暴露 (CO ₂ 室内濃度) | | | | | |
| | W | 水中養生 | | DN | | | |
| | DN | | | | | | |
| | DC | | | | | | |
| | W | | | | | | |

図-1 養生条件と測定材齢

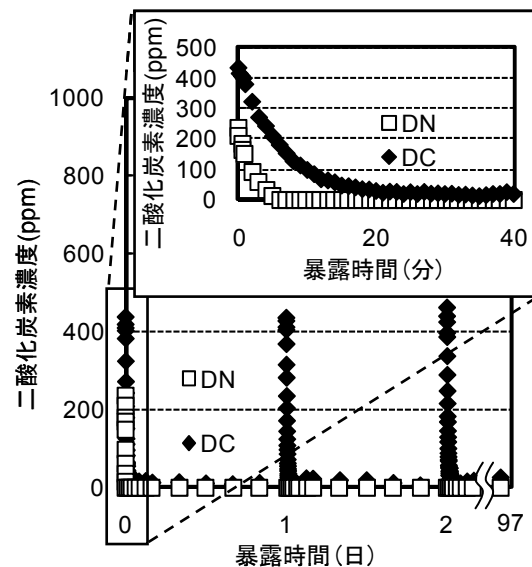


図-2 DN と DC における CO_2 濃度変化

本論文では、N シリーズについては既報¹⁰⁾の結果 (Micromeritics 社製 AutoPoreIII を使用) を用い、高炉スラグ微粉末置換の BS シリーズについての結果 (Quantachrome 社製 PoreMaster60 を使用) を追加して議論を行う。また N シリーズにおいて、既報¹⁰⁾のデータとのほぼ良好な互換性があることを、別途確認を行っている。

(4) 熱分析 (TG-DTA) の測定^{1),2),3)}

所定の材齢にて、熱分析を行い、結合水量、水酸化カルシウム量、炭酸カルシウム量を算出した。測定は N_2 フロー環境下で行った。炭酸化したものも含め、結合水量を水和の進行指標として取り扱う目的として、過去の検討^{1),2),3)}から、温度域および結合水量の算出方法に関して変更を行い、以下の方法で実施した。結合水量は $105\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、水酸化カルシウム量は $370\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、炭酸カルシウム量は $550\sim 800^{\circ}\text{C}$ の熱重量 (TG) 変化により算出した。測定結果は、測定中の 800°C の質量に対する百分率として表した。 $105\sim 800^{\circ}\text{C}$ におけるセメントおよび高炉スラグ微粉末の強熱減量分は、あらかじめ測定をして差し引き、補正を行った。なお、炭酸化反応について考えた場合、反応の際に、炭酸ガスの吸収とともに結合水の脱水が生じる。

結合水量については、水酸化カルシウムの炭酸化反応

式より、生成した炭酸化カルシウムと同物質量の水が脱水すると仮定し、計算した脱水量を測定結合水量に加算して、水和反応に使用された結合水量として算出した。本論文では、この結合水量を累積結合水量と称する。なお、炭酸化カルシウム量に対する脱水量は、C-S-Hの炭酸化では水酸化カルシウムとは異なること⁵⁾が指摘されているが、本研究では簡単のために、水酸化カルシウムと同じ値を用いた。なお、本簡略化は、後述の考察には支障が無い。

3. 実験結果および考察

3.1 中性化深さ^{1),3)}

表-2に、中性化の進行が確認されたDCについて、中性化深さを示す。NシリーズではW/Cが大きくなるほど中性化深さは深くなり、N60では供試体全域が中性化していた。一方、高炉スラグ微粉末置換の影響については、N45よりBS45の方が中性化深さは深く、既往の研究⁶⁾でも多く報告されている通り、高炉スラグ微粉末置換により中性化深さが深くなることを確認できる。なお、後述する熱分析結果の通り、ここで中性化領域と判定した範囲内であっても水酸化カルシウムの残存が観察された。これは空間的な不均一性の影響によるものと考えられる。

3.2 酸素拡散係数^{1),2),3)}

図-3、図-4に、酸素拡散係数の算出結果^{1),2),3)}をDN、DCとWに分けて示す。なお、DN、DCについては、供試体6つ、Wについては供試体5つの平均値として示した。測定値の範囲を図中にバーで示した。Nシリーズの場合、W/Cが高くなると酸素拡散係数が大きくなる傾向となっている。

炭酸化進行の有無による酸素拡散係数の変化は、Nシリーズにおいて、DCとDNより、炭酸化が酸素拡散係数に与える影響をみてみると、材齢98日の時点で、W/C=30, 45%ではDNよりDCの方が拡散係数は小さく、W/C=60%ではDCの方が拡散係数は大きい。さらに材齢35日~98日の、経過による変化の影響はW/C=30, 45%では同様の傾向を示しており、DCでは酸素拡散係数は低下し、DNでは増加している。一方、W/C=60%ではDC、DNともに材齢の経過により酸素拡散係数は増加し、DCの増加量がかなり大きい。以上のことより、今回行った実験結果からは、炭酸化が物質移動抵抗性に与える影響はW/C=30%, 45%で増加、W/C=60%で低下という結果となった。

BS45の場合、DNとDCは共に材齢の経過により値はやや低下傾向にあるが、いずれの材齢においてもDNはDCよりやや小さい傾向を示している。BS45の炭酸化では拡散係数が増加する傾向を示したといえる。

表-2 DCにおける中性化深さ

| シリーズ | 中性化深さ(mm) | |
|------|-----------|--------|
| | 材齢 35日 | 材齢 98日 |
| N30 | 0.2 | 0.7 |
| N45 | 1.0 | 1.4 |
| N60 | 供試体全域 | 供試体全域 |
| BS45 | 1.6 | 供試体全域 |

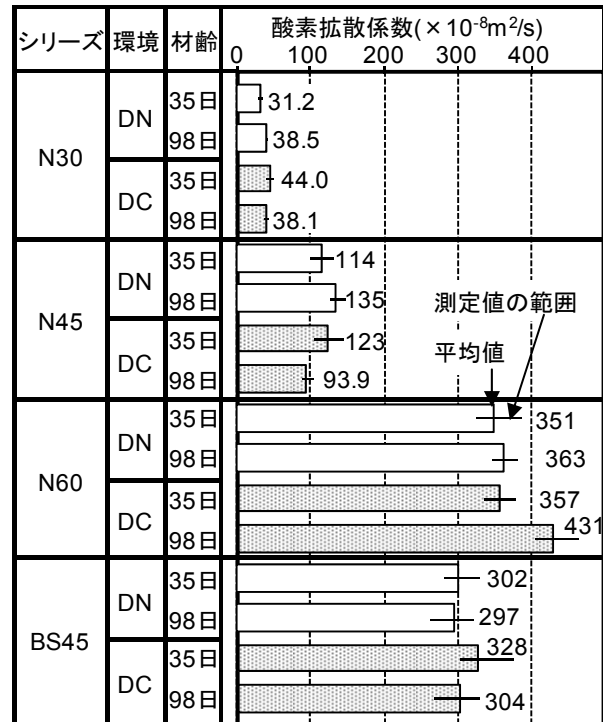


図-3 酸素拡散係数の比較(DN, DC)^{1),2),3)}

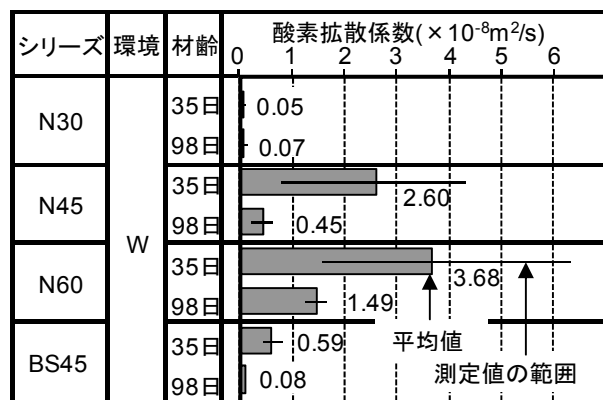


図-4 酸素拡散係数の比較(W)^{1),2),3)}

3.3 水銀圧入試験結果と酸素拡散係数の関係

図-5に、今回新たに計測したBS45における累積空隙量を総空隙、連続空隙で分けて示す。総空隙の場合、WはDNと比較して空隙量が少なく、水中養生による緻密化が明確に確認された。DNとDCで炭酸化の影響を比較すると、DCの値の方が小さく、炭酸化で総空隙量は減少した。しきい空隙径はほとんど同じであった。一方、連続空隙でも、総量の大小関係は総空隙と同様であ

ったが、分布については異なる傾向が確認された。DNとDCの連続空隙のしきい空隙径は、DCでは2500nm、DNでは2000nmと炭酸化により若干大きめにシフトすることが確認できる。これとともに、DCでは空隙径の大きな連続空隙が多かった。

図-6、図-7に、既往の研究¹⁰⁾に基づき、材齢98日における40nm以上の総空隙量および連続空隙指標と酸素拡散係数との関係を示す。図中の近似直線は、実線で示したものがNシリーズ、破線で示したものがBSシリーズのデータに関するものである。Nシリーズについては、吉田らを取りまとめたデータである¹⁰⁾。総空隙量と連続空隙指標を比較すると、連続空隙の場合の方が酸素拡散係数との相関が高いこと、および、連続空隙に関しては、近似直線は原点付近を通り、空隙量が0の場合に拡散係数が0となる理論により近いことなどが確認されている。

BSシリーズについては、データ数が3点と限られるが、総空隙量と連続空隙指標を比較すると、共に酸素拡散係数との相関が高く、近似直線は原点付近を通る。また、連続空隙指標と酸素拡散係数の関係は、Nシリーズと近い値となった。

Nシリーズ、BSシリーズの結果から総合的に判断すると、混和材の種類ごとに空隙量と物質移動抵抗性との関係性を検討している報告¹²⁾が多く見られる一方で、本結果は、高炉スラグ微粉末の有無にかかわらず、酸素拡散係数は総空隙量より連続空隙指標と相関が密接であるといえる。

3.4 熱分析結果

図-8に炭酸カルシウム量の変化を、図-9に累積結合水量の変化を、図-10に水酸化カルシウム量の変化を、図-11に累積結合水量と水酸化カルシウム量の間係を示す。なお、図-8については、暴露環境下での比較がしやすいようにWを除いて示した。図-11では炭酸化していないものの関係を求めるため、DNおよびWの結果を用い、図中に、NシリーズおよびBSシリーズのそれぞれに関する近似式を示した。

図-9の累積結合水量では、図-8における総生成炭酸カルシウム量から算出した炭酸化脱水量を、測定した結合水量に加算した。図-10では、DN、DC、Wの測定値に加え、DCの水酸化カルシウム量において、炭酸化で消費された量も含めた総量を、DC推定値としてあわせて示した。このDC推定値は、近似式(図-11)を用い、DCの累積結合水量から算出したものである。DCの推定値と実測値の差は、DCにおいて、炭酸化により消費された水酸化カルシウム量に相当する。さらに、この炭酸化により消費された水酸化カルシウム量をもとに、水酸化カルシウムが二酸化炭素と反応して同等量の炭

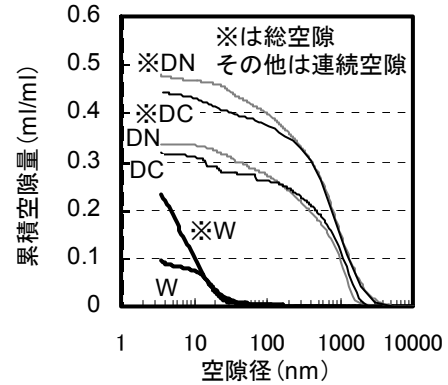


図-5 BS45の材齢98日における累積空隙量

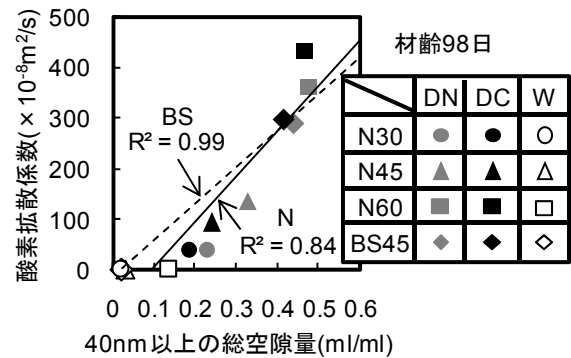


図-6 40nm以上の総空隙量と酸素拡散係数の関係

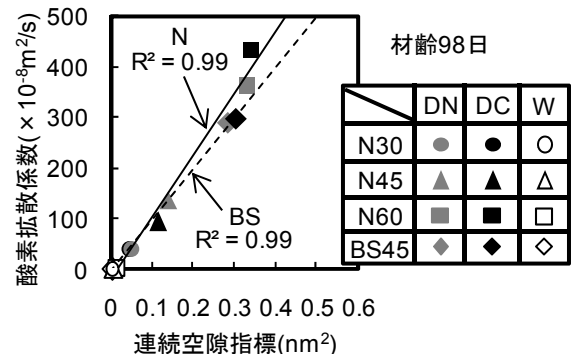


図-7 連続空隙指標と酸素拡散係数の関係

酸カルシウムが生成されると仮定し、生成炭酸カルシウム量として換算した値を図-8にDC推定値として示した。言い換えると、図-8において、DC推定値は水酸化カルシウム由来の炭酸カルシウム量となり、DCとDC推定値の差がC-S-H(水酸化カルシウム以外の水和物)由来の炭酸カルシウム量となる。なお、以上の推定は脱型を行った材齢1日以降を対象とした。

(1) 乾燥開始後の累積結合水量の変化

図-9より、Nシリーズの場合、DNの累積結合水量は材齢とともに増加し、相対湿度60%の乾燥環境中でも水和が進行したことが確認できる。一方のBSシリーズでは、累積結合水量はほとんど変化しなかった。

DNとDCより炭酸化の影響を比較すると、Nシリー

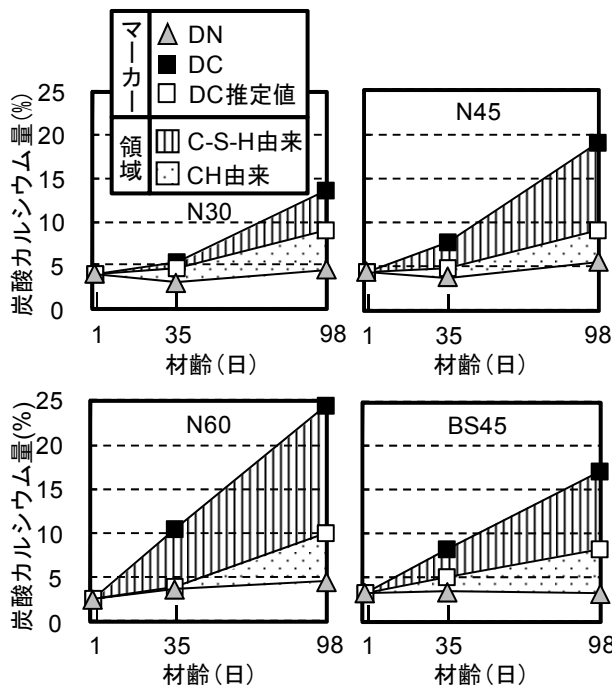


図-8 炭酸化カルシウム量の変化(W 除)

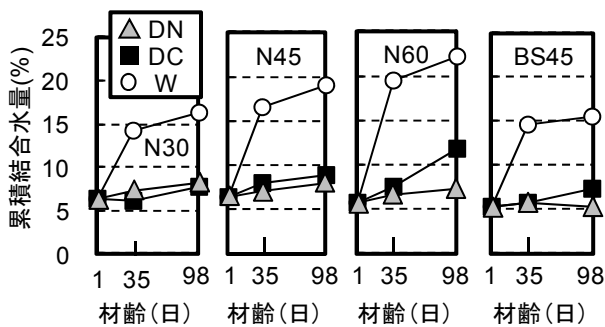


図-9 累積結合水量の変化

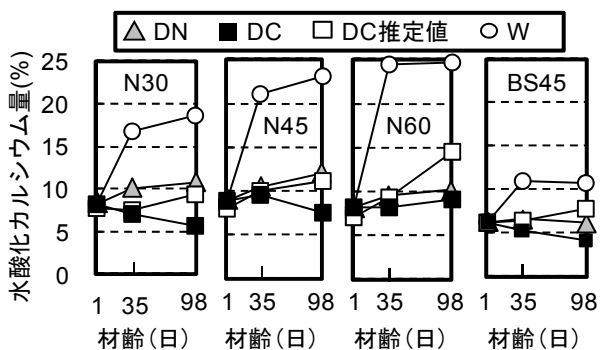


図-10 水酸化カルシウム量の変化

ズでは、W/Cが高くなるほどDNに対するDCの累積結合水量の値が大きくなっている。DCでは、炭酸化反応の際の結合水の脱水で生じた水分が、再度未水和セメントと反応し、水和が進行したためであると推察される。そのため、炭酸化カルシウム量の生成が多いN60で特に

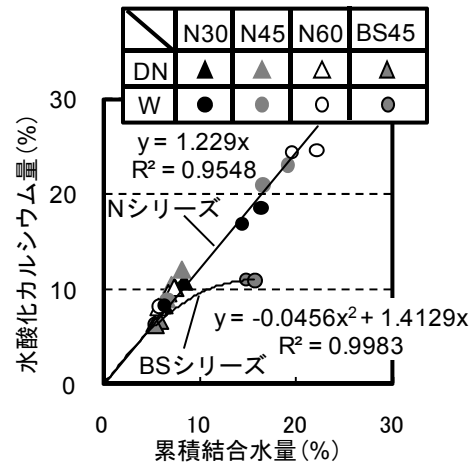


図-11 累積結合水量と水酸化カルシウム量の関係

大きな違いが確認されたといえる。

(2) 水酸化カルシウム量の変化

図-10より、全ての配合に共通して、DNの水酸化カルシウム量は累積結合水量と同様の傾向を示した。一方、DCでは、それぞれの配合でDC推定値より小さい値となっており、水酸化カルシウムの炭酸化が確認できる。

(3) 炭酸カルシウムが由来する水生成の

図-8に示す、材齢1日以降の炭酸カルシウムの総生成量は、Nシリーズの場合、W/Cが高くなるほど多くなった。生成由来に関しては、水酸化カルシウム由来の炭酸カルシウム量は材齢の経過とともに増加するが、その生成量はW/Cによらずほぼ一定であった。C-S-H由来の炭酸カルシウム量についても、材齢の経過とともに増加し、生成量はW/Cが高くなるほど多かった。よって、W/Cが高くなるほど粗大な空隙が存在して炭酸化進行が速くなるが、それにつれてC-S-Hなどの水酸化カルシウム以外の水和物が多く炭酸化していることになる。なお、C-S-Hの炭酸化が生じている場合でも水酸化カルシウムは完全には消失していないが、これは、硬化体中の水酸化カルシウムやC-S-Hの空間的分布により、C-S-Hが先行して炭酸化する場合があったためと考える。

Nシリーズにおける、生成由来を考慮した炭酸カルシウムの生成量のW/Cによる違いは、図-3および図-7に示した、炭酸化による連続空隙および酸素拡散係数の変化に影響を与えているものと考えられる。すなわち、N60の炭酸化による拡散係数の増加は、C-S-Hなどの水酸化カルシウム以外の水和生成物の炭酸化が多いことが原因のひとつと推察される。既往の研究⁵⁾によると、C-S-Hの炭酸化では、反応した二酸化炭素量に対する脱水量の割合(H₂O/CO₂)が水酸化カルシウムよりも大きく、多孔化の要因となることが指摘されている。本実験でも、C-S-Hの炭酸化による多孔化が空隙の連続性を増加させ、拡散係数を増大させたものといえる。一方、N30やN45

では、水酸化カルシウムの炭酸化による緻密化が、C-S-Hの炭酸化による多孔化を上回り、炭酸化による連続空隙の減少および酸素拡散係数の低下を生じさせたと考えられる。

次に、高炉スラグ微粉末の影響について N45 と BS45 を比較する。生成した炭酸カルシウムの総量、生成由来の内訳は、いずれも同程度であり、炭酸カルシウムの生成からは高炉スラグ微粉末置換の影響が確認されなかった。一方で、DN に対する DC の結果としての炭酸化による酸素拡散係数の変化は、高炉スラグ微粉末置換によって異なり、BS45 では N45 のような炭酸化による拡散係数の低下がみられなかった。水酸化カルシウムに違いはないと考えられるため、炭酸化反応物の生成がほぼ同じでありながら拡散係数に違いが生じたことは、C-S-H の炭酸化の影響が異なったためと考えられる。すなわち、BS45 では N45 よりも C-S-H の炭酸化による空隙の多孔化や連続性の増加の影響が顕著になったことを示唆する。高炉スラグ微粉末置換によって C-S-H の Ca/Si は低下するが、C-S-H の炭酸化による脱水量は C-S-H の Ca/Si が低いほど多くなるとの報告⁷⁾もあり、高炉スラグ微粉末置換による C-S-H の変化が影響しているものと考えられる。

4. とめ

若材齢時の炭酸化がセメント系硬化体の酸素拡散係数に与える影響のメカニズムを分析した。酸素拡散係数の変化は、養生条件によらず、水銀漸次繰返し圧入法で求まる連続空隙指標により良好に説明された。熱分析による炭酸カルシウムの生成の分析から、炭酸化する C-S-H 量が多くなることで、空隙の連続性は増加し、酸素拡散係数が増加すると考えられた。

本研究は、科学研究費補助金(若手研究(A)20686029, 若手研究(B)21760341)によって実施しました。酸素拡散試験の測定をする際には、横塚清規氏(群馬大学工学部)のご協力を頂きました。水銀漸次繰返し圧入法を用いて測定をする際には、吉田亮助教(名古屋工業大学)の実験的なご協力およびご指導、実験データのご提供を頂きました。また、岸利治教授(東京大学生産技術研究所)、吉田亮助教からは、実験データの考察において貴重なご助言を頂きました。ここに記し深く感謝致します。

考文

- 1) 石井祐輔ほか：材齢初期からの乾燥および炭酸化がセメント硬化体の水和生成物と酸素拡散係数に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.961-966，2009
- 2) 横塚清規ほか：若材齢時の炭酸化が高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の酸素拡散係数に及ぼす影響，土木学会第 64 回年次学術講演概要集，V-218，pp.433-434，2009
- 3) 李春鶴ほか：材齢初期からの炭酸化がセメント硬化体の細孔構造および酸素拡散係数に与える影響に関する 2, 3 の考察，Cement Science and Concrete Technology，No.63，2009(掲載決定)
- 4) K.Suzuki, et al.:Formation and Carbonation of C-S-H in Water, Cement and Concrete Research, Vol.15, No.2, pp.213-224, 1985
- 5) V.G.Papadakis, et al.: A Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation, AIChE Journal, Vol.35, No.10, 1989.10
- 6) 長瀧重義ほか：高炉スラグ微粉末のコンクリート用混和材としての適用性，セメント・コンクリート，No.489，pp.9-18，1987.11
- 7) 鈴木一孝ほか：Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化，セメント・コンクリート論文集，No.43，pp.18-23，1989
- 8) 大門正機ほか：高炉スラグ微粉末を混和したセメント硬化体の炭酸化反応，第 21 回セメント・コンクリート研究検討会論文報告集，pp.29-35，1994.10
- 9) 吉田亮ほか：水銀の漸次繰返し圧入による空隙の連続性抽出と有効圧力範囲に関する研究，生産研究 60 巻 5 号，pp.516-519，2008
- 10) 吉田亮ほか：水銀漸次繰返し圧入法によって同定される連続空隙の有意性とその指標化，土木学会 216 委員会成果報告書およびシンポジウム講演概要集，No. 87，pp.97-104，2009
- 11) R.Kondo, et al.: Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Reaction of Granulated Blast Furnace Slag, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.48, No.1, pp.222-226, 1975
- 12) 内川浩：混和セメントの水和および構造形成に及ぼす混和材の効果《その 4・完》，セメント・コンクリート，No.488，pp.33-48，1987.10